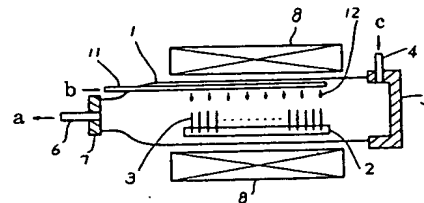


(54) FORMING METHOD FOR BOROPHOSPHOROSILICATE GLASS FILM

(11) 1-169931 (A) (43) 5.7.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-333855 (22) 24.12.1987
 (71) FUJITSU LTD (72) SHUICHI OHASHI
 (51) Int. Cl. H01L21/31, H01L21/316

PURPOSE: To make the concentrations of boron and phosphorus uniform in a borophosphosilicate glass (BPSG) film formed on a silicon wafer surface, by introducing B compound along the longitudinal direction of a reaction pipe in a dispersed manner, while separating it from P compound and Si compound.

CONSTITUTION: A gas feeding pipe 11 extends in the longitudinal direction of a reaction pipe 1. The wall surface of the pipe is provided with many gas jetting holes in a domain of the reaction pipe 1 where a silicon wafer 3 is arranged. From the jetting holes, B compound gas 12 is spouted, while P compound gas is mixed with Si compound gas as usual, and introduced into the reaction pipe 1 through a gas feeding pipe 4. The irregularity of distributions of B concentration and P concentration in the longitudinal direction of the reaction pipe 1 is about $\pm 3\%$, which is improved as compared with the usual value of about $\pm 6\%$. Thus the concentrations of B and P in a BPSG film formed on a silicon wafer surface are made uniform.



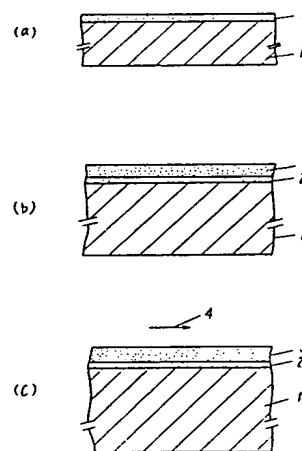
a: discharge, b: compound, c: compound gas

(54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

(11) 1-169932 (A) (43) 5.7.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-328556 (22) 24.12.1987
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) KOJI NAITO
 (51) Int. Cl. H01L21/318

PURPOSE: To obtain a nitride film wherein the film thickness is sufficient and the boundary surface level with respect to an Si surface is little, by thermally nitriding an Si substrate surface, depositing thereon an Si nitride film, and annealing the Si nitride film in an atmosphere of ammonia.

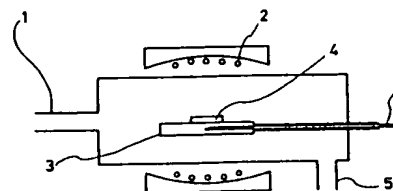
CONSTITUTION: A thermal nitride film 2 of 0.5~5nm thick is grown by thermally nitriding an Si substrate 1. An LPCVD film 3 is deposited on the nitride film 2 by LPCVD. By heat-treating the LPCVD film 3 in an atmosphere of ammonia for modification, nitrogen is introduced in the film, and again an LPCVD nitride film 5 is obtained, in which little trap exists. Thereby, a nitride film is obtained wherein the film thickness is sufficient and the boundary surface level with respect to Si is little.

**(54) HEAT-TREATING METHOD FOR II-VI COMPOUND CRYSTAL**

(11) 1-169933 (A) (43) 5.7.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-328054 (22) 24.12.1987
 (71) NIPPON SHEET GLASS CO LTD (72) TOKUO YODO
 (51) Int. Cl. H01L21/477, H01L33/00

PURPOSE: To prevent the generation of vacancy of group II elements, by performing heat treatment in an atmosphere containing a compound of group II elements.

CONSTITUTION: Crystal of II-VI compound is subjected to heat treatment by heating. The heat treatment is performed in an atmosphere containing a compound of the same group II element as the group II element in the compound of the crystal. The II-VI compound is ZnSe or ZnS or mixed crystal of them. For example, zinc selenide crystal 4 is put on a bearer 3, and then arranged in a furnace center tube 6. During heat-treating, a mixed gas wherein dimethyl zinc is mixed in H_2 is introduced, as an atmospheric gas, into the furnace center tube from a gas feeding pipe 1. An infrared ray lamp 2 is used for heating, and the temperature is measured by a thermocouple 7. By this, the generation of vacancy of group II element can be prevented.



5: discharging outlet

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-169933

⑬ Int. Cl.⁴

H 01 L 21/477
33/00

識別記号

庁内整理番号

7738-5F
D-7733-5F

⑭ 公開 平成1年(1989)7月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 II-VI族化合物結晶の熱処理方法

⑯ 特 願 昭62-328054

⑰ 出 願 昭62(1987)12月24日

⑱ 発 明 者 淀 徳 男 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内

⑲ 出 願 人 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地

⑳ 代 理 人 弁理士 大野 精市

明 細 書

1. 発明の名称

II-VI族化合物結晶の熱処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) II-VI族化合物結晶を加熱して熱処理を行なうII-VI族化合物結晶の熱処理方法において、該熱処理を前記化合物中のII族元素と同じII族元素の化合物を含む雰囲気中に行なうことを特徴とするII-VI族化合物結晶の熱処理方法。

(2) 該II-VI族化合物がZnSe又はZnS又はこれらの混晶ある特許請求の範囲第1項記載のII-VI族化合物結晶の熱処理方法。

(3) 該II族元素の化合物がジメチル亜鉛又はジエチル亜鉛である特許請求の範囲第2項記載のII-VI族化合物結晶の熱処理方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はII-VI族化合物結晶の熱処理方法に関し、特にII-VI族化合物結晶中の不純物元素を活

性化させる等の目的で行なうII-VI族化合物結晶の熱処理において、結晶の構造欠陥等の増加を防止するII-VI族化合物結晶の熱処理方法に関する。

[従来の技術]

従来、Si等の半導体に、ドナー又はアクセプタを作成するための不純物を、イオンとして打込んだり拡散源から拡散させたりして導入した後、熱処理を行なって該不純物を活性化させる半導体の熱処理が行なわれている。該熱処理の条件は、該熱処理中に結晶の構造欠陥等が増加すると得られる半導体素子の性能が劣化するため、非常に重要な条件であり、種々の研究が報告されている。(例えば「エレクトロニクス技術全書8巻「イオン注入技術」61-107頁、工業調査会(1975))

しかしながら、上記研究報告の大部分は現在の半導体産業で最も一般的なシリコンに関するものであり、化合物半導体の熱処理に関するものは少ない。又該化合物半導体の報告においても、その大部分をしめるものはGaAs、InP等に関す

る報告であり、ZnSe等のII-VI族化合物結晶に関する報告はみられない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、ZnSeを用いた電気素子（例えば青色発光素子）等のII-VI族化合物を用いた電気素子の製造において、（イオン注入後の熱処理、電極形成時の熱処理等その製造工程中で必要とされる熱処理の順）II-VI族化合物の構造欠陥の増加を防止できるII-VI族化合物の熱処理方法を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は上記問題点を解決するためになされたものであって、II-VI族化合物結晶を加熱して熱処理を行なうII-VI族化合物結晶の熱処理方法において、該熱処理を前記化合物中のII族元素と同じII族元素の化合物を含む雰囲気中で行なっている。該II-VI族化合物結晶としてはZnSe、ZnSおよびこれらの混晶等の結晶が例示され、該II族元素としてZnを用いたII-VI族化合物結晶の熱処理時には、Znの化合物を含む雰囲気中

で熱処理される。

該亜鉛の化合物としては、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛等の亜鉛の有機化合物が好まれて使用される。

又該II族元素の化合物を含む雰囲気は、II-VI族化合物結晶の酸化等を防止するために非酸化性の雰囲気とされる必要があり、特にN₂、Ar、He、Ne等の不活性ガスをを用いた不活性ガス雰囲気中に微量のII族化合物を混合させた雰囲気が好ましい。

〔作用〕

本発明は、例えばN₂、He、Ar、Ne等の不活性ガス雰囲気下での加熱によって生じるII-VI族化合物結晶（例えばZnSe結晶）の構造欠陥の発生が、表面に生じるII族元素の空孔発生に基づくものが主であることに鑑みなされたもので、II族元素の化合物を含む雰囲気中熱処理を行なうことにより、II族元素の空孔の発生を防止している。

〔実施例〕

第2図は本実施例において使用した熱処理装置の概略を示す断面図である。

セレン化亜鉛結晶4は、支持台3上に置かれた後炉心管6内に設置される。熱処理中は、H₂ガス4 l/分にジメチル亜鉛を2×10⁻⁵モル/分で混合させた混合ガスを雰囲気用ガスとして気体導入管1から炉心管6に導入した。（排気口の圧力は常圧とした。）加熱には赤外線ランプ2を用い、支持台3内に内蔵された熱電対7により温度が測定された。

上記条件でセレン化亜鉛結晶が700℃となるまで加熱し、5分間保持した後放冷した。

上記熱処理を行なったセレン化亜鉛結晶を用いて発光素子を作成し、発光光線の分光光度を測定した。その結果を第1図に示す。

比較例-1

雰囲気ガスとしてH₂ガスを4 l/分流すことに変えた以外は実施例と同様の条件でセレン化亜鉛結晶を熱処理した。

該セレン化亜鉛結晶を用いた発光素子の分光光

度を第3図に示す。第3図からあきらかな通り、本比較例の熱処理では結晶性が悪化していることを示す自己補償効果による発光（Self Activated発光；以後SA発光と略称）が強く生じていることがわかる。

又上記比較例においては、熱処理温度を700℃としているが、ZnSe結晶は500℃以上の熱処理温度でH₂雰囲気中で処理するとZnSeの構造欠陥が増加してしまうことが確認され、又熱処理時間と共に顕著になることがわかった。そこでZnSeの熱処理方法においては500℃以上の熱処理に対して本発明の効果が表われることがわかった。

また硫化亜鉛結晶の熱処理の場合においては、H₂雰囲気下において450℃以上の熱処理で構造欠陥が増加することが確認され、本実施例と同様の条件で熱処理することでSA発光を抑制することが確認された。

また上記実施例においては、結晶の加熱に対し赤外線ランプを用いているが、該加熱方式は本発明

に実質的な影響を持たず、抵抗加熱、高周波加熱等任意の加熱方法が使用できる。

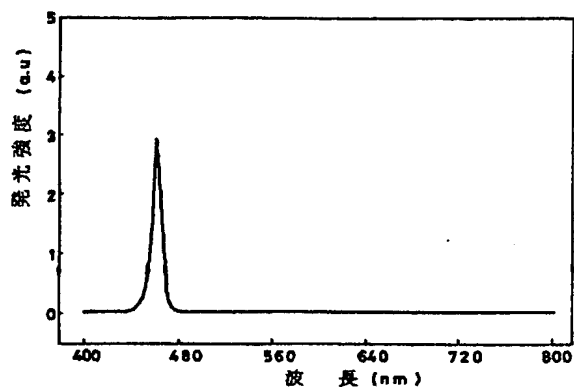
また上記実施例においては、熱処理時の圧力を常圧としたが、該雰囲気は減圧状態であってもかまわない。又雰囲気中のII族元素化合物の濃度も上記実施例にかぎらず、圧力、共存気体の種類、熱処理温度等に基づき調整される。

【発明の効果】

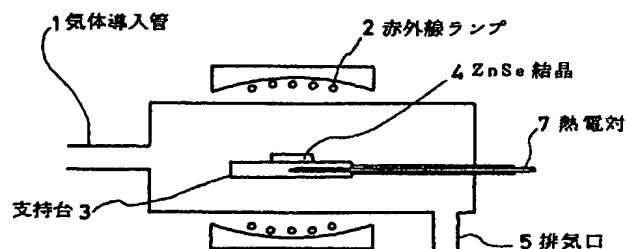
本発明によれば、II-VI族化合物に対するイオン注入後の熱処理等II-VI族化合物の高温熱処理が、構造欠陥の増加することなく行なえ、特性の良好な電子素子（例えば青色発光素子）を作成することができる。

4. 図面の簡単な説明

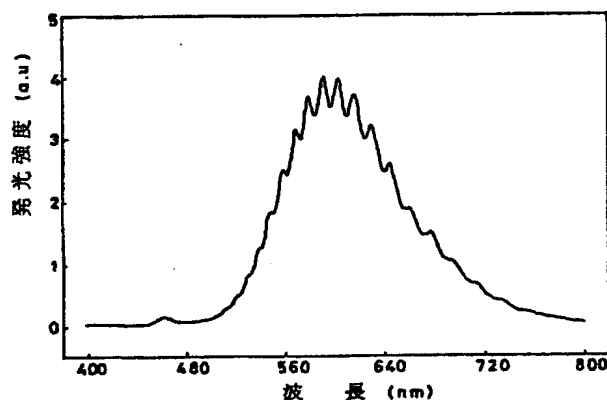
第1図は本発明を用いて700℃で熱処理したZnSe発光素子の発光光の分光光度を示す図、第2図は実施例で用いた熱処理装置の概略を示す断面図、第3図はH₂雰囲気中で700℃の熱処理したZnSe発光素子の発光光の分光光度を示す図である。



第 1 図



第 2 図



第 3 図